

WASSERVERDÜNNBARE ALKYDHARZE, VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG UND ANWENDUNG

Die Erfindung betrifft wasserverdünnbare Alkydharze. Sie betrifft ebenfalls ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung insbesondere zur Formulierung von hochglänzenden Decklacken.

5

10

Aus der AT-B 400 719 ist ein Verfahren bekannt, nach dem wasserverdünnbare Alkydharze in einem zweistufigen Prozeß hergestellt werden, wobei zunächst ein Copolymer aus Vinylmonomeren und einem Massenanteil von 25 bis 50 % ungesättigten Fettsäuren hergestellt wird. Dies Copolymer wird in einem anschließenden Schritt mit weiteren ungesättigten Fettsäuren, Polyolen und niedermolekularen Dicarbonsäuren zu einem Alkydharz verestert, das sich in Wasser emulgieren läßt.

15

Diese so hergestellten Alkydharze sind in ihrem Glanz noch verbesserungsbedürftig. Ebenso ergeben sich Probleme bei der Verwendung dieser Alkydharze bei der Formulierung von Lacken dadurch, daß bereits gestrichene Flächen zu schnell antrocknen, wobei das Anschließen der benachbarten Lackschicht erschwert wird.

20

Es besteht daher die Aufgabe, ein wasserlösliches Alkydharz bereitzustellen, das weniger schnell antrocknet und einen besseren Glanz in den daraus hergestellten Lackfilmen zeigt.

25

Die Erfindung betrifft wasserverdünnbare Alkydharze ABC enthaltend Bausteine abgeleitet von ungesättigten Fettsäuren C, die über Estergruppen an Pfropfpolymerisate von Vinylmonomeren B auf Alkydharze A gebunden sind. Unter "Vinylmonomeren" werden hier und im folgenden olefinisch ungesättigte Monomere verstanden, die mit Styrol oder Methylmethacrylat in einer radikalisch initiierten Polymerisation copolymerisierbar sind.

30

Die Erfindung betrifft weiter ein Verfahren zur Herstellung von wasserverdünnbaren Alkydharzen ABC, wobei zunächst im ersten Schritt ein Alkydharz A durch Polykondensation von Dicarbonsäuren A1, aliphatischen Monocarbonsäuren A2 mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen, aliphatischen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkoholen A3 mit mindestens zwei Hydroxylgruppen, sowie gegebenenfalls aliphatischen Mono- oder Diepoxiden A4 hergestellt wird, das anschließend im zweiten Schritt mit ungesättigten Fettsäuren B2 vermischt wird, und die so erhaltene Mischung im dritten Schritt mit Vinylmonomeren B ausgewählt aus Carboxylgruppen enthaltenden Vinylmonomeren B1, hydrophilen Vinylmonomeren B4 und weiteren Vinylmonomeren

B3 ohne Hydroxyl- oder Carboxylgruppen unter Bedingungen für radikalische Polymerisation umgesetzt wird, wobei Ppropfpolymerisate der Vinylmonomeren **B1**, **B3** und **B4** mit den Alkydharzen **A** und den Fettsäuren **B2** gebildet werden, die mit weiteren ungesättigten Fettsäuren **C** unter Kondensationsbedingungen und unter Wasserabspaltung zumindest teilweise miteinander verestert werden, wobei die Fettsäuren **C** bevorzugt mindestens zwei olefinische Doppelbindungen enthalten, und diese in einer besonders bevorzugten Ausführungsform konjugiert sind.

Die Erfindung betrifft schließlich die Verwendung der erfindungsgemäßen wasserverdünnbaren Alkydharze **ABC** zur Herstellung von Lacken mit verbessertem Glanz.

Die Alkydharze **A** weisen Bausteine auf von Dicarbonsäuren **A1**, aliphatischen Monocarbonsäuren **A2** mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen, aliphatischen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkoholen **A3** mit mindestens zwei Hydroxylgruppen, sowie gegebenenfalls aliphatischen Di- oder Monoepoxiden **A4**. Ihre zahlenmittlere molare Masse M_n beträgt bevorzugt 1000 g/mol bis 5000 g/mol, und die gewichtsmittlere molare Masse ca. 2000 g/mol bis ca. 12000 g/mol. Ihre Säurezahl ist bevorzugt 0 mg/g bis 20 mg/g, besonders bevorzugt 1 mg/g bis 10 mg/g und ihre Hydroxylzahl 50 mg/g bis 150 mg/g.

Dabei sind die Dicarbonsäuren **A1** ausgewählt aus gesättigten oder ungesättigten linearen, verzweigten und cyclischen aliphatischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen und aus aromatischen Dicarbonsäuren mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen, oder aus deren Anhydriden, soweit sie existieren. Bevorzugt werden Malonsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Adipinsäure, 1,2-, 1,3- und 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, dimerisierte Fettsäuren und deren Gemische, Phthalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure und Tetrahydrophthalsäure sowie die Anhydride der genannten Säuren, soweit sie existieren.

Geeignete aliphatische Monocarbonsäuren **A2** sind lineare und verzweigte aliphatische Monocarbonsäuren, die gegebenenfalls mindestens eine Doppelbindung enthalten, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, und die höheren ungesättigten Säuren wie Myristinsäure, Palmitoleinsäure, Petroselininsäure, Petroselaidinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Linolsäure, Linolensäure, alpha- und beta-Eleostearinsäure, Gadoleinsäure, Arachidonsäure, Erucasäure und Clupanodonsäure, gesättigte Fettsäuren wie Capronsäure, Caprinsäure, 2-Äthylhexansäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachidinsäure, Behensäure und Lignocerinsäure, jeweils einzeln oder in Mischung, insbesondere in den natürlich vorkommenden Mischungen wie Leinölfettsäure,

Tallölfettsäure, Juvandolfettsäure oder den aus nativen Fetten und Ölen beispielsweise durch Verseifen und Isomerisieren gewonnenen Fettsäuremischungen wie Conjuvandolfettsäure.

Geeignete aliphatische Alkohole **A3** sind di- und polyfunktionelle aliphatische lineare, verzweigte und cyclische Alkohole mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen wie z. B. Äthylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Ditrimehtylolpropan und Dipentaerythrit. Ebenso geeignet sind Formale von drei- oder mehrwertigen Alkoholen wie Trimethylolpropanmonoformal oder Pentaerythritmonoformal.

Die gegebenenfalls mit eingesetzten aliphatischen Mono- oder Diepoxide **A4** sind bevorzugt Ester des Glycidylalkohols oder Äther des Glycidylalkohols mit Monocarbonsäuren bzw. einwertigen Alkoholen mit 5 bis 15 Kohlenstoffatomen sowie Ester des Glycidylalkohols mit Dicarbonsäuren oder Äther mit Diphenolen oder Dialkoholen wie Adipinsäure, Bernsteinsäure, Bisphenol A oder Bisphenol F oder Butandiol, Hexandiol oder Cyclohexandimethanol.

Die Vinylmonomeren **B** sind ausgewählt aus Carboxylgruppen enthaltenden Vinylmonomeren **B1**, ungesättigten Fettsäuren **B2**, hydrophilen Vinylmonomeren **B4** mit Oligo- oder Polyalkylenglykol-Strukturen, wobei C_2 - und C_3 -Alkylengruppen und deren Gemische bevorzugt sind, und weiteren Vinylmonomeren **B3** ohne Hydroxyl- oder Carboxylgruppen.

Als Vinylmonomere **B1** sind geeignet die olefinisch ungesättigten Monocarbonsäuren, insbesondere Acryl- und Methacrylsäure. Geeignete ungesättigte Fettsäuren **B2** sind die oben unter **A2** genannten, und geeignete Vinylmonomere **B3** ohne funktionelle Gruppen außer der olefinisch ungesättigten Gruppe sind insbesondere Styrol, Vinyltoluol, die Alkylester der Acryl- oder Methacrylsäure wie Methyl-, Äthyl-, Butyl oder 2-Äthylhexyl(meth)acrylat, Vinylacetat und der Vinylester der Versaticsäure. Geeignete Monomere **B4** sind insbesondere Äther von olefinisch ungesättigten Alkoholen wie besonders der des Allylalkohols mit Monoalkoxy-oligo- oder -polyäthylenglykol oder Monoalkoxy-oligo- oder -polypropylenglykol oder den Monoalkoxyderivaten von gemischten Oligo- oder Polyglykolen enthaltend C_2 - und C_3 -Alkylenbausteine sowie den Halbestern dieser Monoalkoxyglykole mit olefinisch ungesättigten Carbonsäuren wie Acryl- und Methacrylsäure. Dabei beträgt der Polymerisationsgrad der Oligo- oder Polyalkylenglykole bevorzugt 2 bis 20, wobei die Anzahl der Oxyäthylengruppen und die Anzahl der Oxypropylengruppen pro Molekül jeweils für sich bevorzugt 0 bis 10 beträgt.

Die ungesättigten Fettsäuren C haben 6 bis 40 Kohlenstoffatome und bevorzugt mindestens zwei olefinische Doppelbindungen, die in einer bevorzugten Weise so angeordnet sind, daß mindestens zwei Doppelbindungen miteinander konjugiert sind. Geeignete Fettsäuren C sind insbesondere die durch Isomerisieren aus Sonnenblumenölfettsäure oder Sojaölfettsäure gewonnenen Gemische, wie Conjuvandolfettsäure, sowie die isomeren Eleostearinsäuren.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von wasserverdünnbaren Alkydharzen umfaßt im ersten Schritt die Herstellung eines Alkydharzes A durch Polykondensation von Dicarbonsäuren A1, aliphatischen Monocarbonsäuren A2 mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen, aliphatischen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkoholen A3 mit mindestens zwei Hydroxylgruppen, sowie gegebenenfalls aliphatischen Di- oder Monoepoxiden A4. Dabei werden die Edukte A1 bis A3 vorgelegt und gegebenenfalls unter Zusatz von Veresterungskatalysatoren auf Basis von organischen Verbindungen von Übergangsmetallen oder Metallen der vierten Hauptgruppe des Periodensystems unter Entfernung des Reaktionswassers kondensiert. Soweit dabei Säuren im stöchiometrischem Überschuß eingesetzt werden, kann durch Zusatz von aliphatischen Mono- oder Diepoxidverbindungen A4 die Zahl der freien Carboxylgruppen und damit die Säurezahl verringert werden.

Im zweiten Schritt werden die so hergestellten Alkydharze A mit ungesättigten Fettsäuren B2 vermischt.

Diese Mischung wird anschließend im dritten Schritt mit den weiteren Vinylmonomeren ausgewählt aus Carboxylgruppen enthaltenden Vinylmonomeren B1, hydrophilen Vinylmonomeren B4 und weiteren Vinylmonomeren B3 ohne Hydroxyl- oder Carboxylgruppen unter Bedingungen für radikalische Polymerisation umgesetzt, wobei ein gepfropftes Alkydharz AB gebildet wird, das Carboxyl- und Hydroxylgruppen aufweist, sowie zumindest teilweise gepfropfte Fettsäuren B2B. Die Pfropfung erfolgt bevorzugt so, daß das Alkydharz A und die Fettsäuren B2 in einem gegenüber Polymerisations- und Kondensationsreaktionen inerten Lösungsmittel, nämlich aromatischen oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen wie Xylol oder Aromatengemischen, ätherartigen Lösungsmitteln wie Glykolmono- oder -diäthern oder Ketonen gelöst werden, die Vinylmonomeren zudosiert oder mit den Lösungen vermischt werden und die Pfropfung durch Zugabe von Radikalinitiatoren wie Peroxiden, Peroxysäuren oder Azoverbindungen gestartet wird. Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, die Radikalinitiatoren in mehreren Portionen zuzufügen.

Im dritten Schritt werden die Pfropfcopolymerisate **AB** mit den zumindest teilweise gepfropften ungesättigten Fettsäuren **B2B** sowie gegebenenfalls weiteren Fettsäuren **C** verestert, wobei die Veresterung bevorzugt unter azeotroper Destillation des Reaktionswassers vorgenommen wird. Nach zumindest teilweiser Neutralisation der Säuregruppen in dem veresterten Pfropfcopolymerisat **ABC** wird es in Wasser dispergiert zu einem Festkörper-Massenanteil von bevorzugt 30 % bis 60 %.

Das entstandene Pfropfpolymerisat **ABC** hat bevorzugt eine Hydroxylzahl von 20 mg/g bis 50 mg/g und eine Säurezahl von 10 mg/g bis 70 mg/g, bevorzugt 20 mg/g bis 60 mg/g.

Die erhaltene wäßrige Dispersion kann zur Formulierung von Alkydharzlacken eingesetzt werden, die als Klarlacke beispielsweise auf Holz oder als pigmentierte Lacke auf Substraten wie Metallen oder Kunststoffen eingesetzt werden können. Die Lacke ergeben Beschichtungen mit hohem Glanz und geringer Trübung.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Die Säurezahl ist gemäß DIN EN ISO 3682 definiert als der Quotient derjenigen Masse m_{KOH} an Kaliumhydroxid, die erforderlich ist, um eine zu untersuchende Probe zu neutralisieren, und der Masse m_b dieser Probe (Masse des Feststoffes in der Probe bei Lösungen oder Dispersionen); ihre übliche Einheit ist "mg/g". Die Hydroxylzahl ist gemäß DIN EN ISO 4629 definiert als der Quotient derjenigen Masse m_{KOH} an Kaliumhydroxid, die genausoviel Hydroxylgruppen aufweist wie eine zu untersuchende Probe, und der Masse m_b dieser Probe (Masse des Feststoffes in der Probe bei Lösungen oder Dispersionen); ihre übliche Einheit ist "mg/g". Die Jodzahl ist gemäß DIN 53 241-1 definiert als der Quotient derjenigen Masse m_1 an Jod, die unter Entfärbung an die olefinischen Doppelbindungen einer zu untersuchenden Probe addiert wird, und der Masse m_b dieser Probe (Masse des Feststoffes in der Probe bei Lösungen oder Dispersionen); ihre übliche Einheit ist "g/(100 g)" oder "cg/g". Die früher so bezeichnete "Grenzviskositätszahl", nach DIN 1342, Teil 2.4, "Staudinger-Index" J_b genannt, ist der Grenzwert der Staudinger-Funktion J_v bei abnehmender Konzentration und Schubspannung, wobei J_v die auf die Massenkonzentration $\beta_b = m_b / V$ des gelösten Stoffes B (mit der Masse m_b des Stoffes im Volumen V der Lösung) bezogene relative Viskositätsänderung ist, also $J_v = (\eta_r - 1) / \beta_b$. Dabei bedeutet $\eta_r - 1$ die relative Viskositätsänderung, gemäß $\eta_r - 1 = (\eta - \eta_s) / \eta_s$. Die relative Viskosität η_r ist der Quotient aus der Viskosität η der untersuchten Lösung und der Viskosität η_s des reinen Lösungsmittels. (Die physikalische Bedeutung des Staudinger-Index ist die eines spezifischen hydrodynamischen Volumens des solvatisierten

Polymerknäuels bei unendlicher Verdünnung und im Ruhezustand.) Die üblicherweise für J verwendete Einheit ist " cm^3/g "; früher häufig " dl/g ".

Beispiele

Beispiel 1 (Vergleich)

1.1 Alkydharz

In einem 3 l-Glasreaktor mit Rührer, Thermometer, Wasserabscheider und Rückflußkühler wurden 240 g Sojaöl-Fettsäure, 600 g Tallölfettsäure mit einer Jodzahl von 150 cg/g , 285 g Conjuvandel-Fettsäure (mit einem Massenanteil von ca. 50 % an konjugierten Fettsäuren), 536 g Trimethylolpropan und 462 g Hexahydrophthalsäureanhydrid vorgelegt und homogenisiert. Nach Verdrängen der Luft mit Stickstoff wurde unter ständigem Rühren auf 245 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde solange gehalten (ca. 6 Stunden), bis die Säurezahl des Gemischs auf unter 10 mg/g abgefallen war. Nach Abkühlen auf 180 °C wurden während dreißig Minuten 100 g @Cardura E 10 (Glycidylester der Versatic-10-Säure, Resolution GmbH) zugegeben, die Reaktionstemperatur wurde eine weitere Stunde bei 180 °C gehalten. Die Säurezahl war danach unter 1 mg/g gesunken; dann wurde die Reaktion durch Kühlen auf Raumtemperatur abgebrochen. Das Harz (Staudinger-Index gemessen in Chloroform: 6,2 cm^3/g wurde durch Zusatz von Glykolmonobutyläther zu einer Lösung mit einem Festkörper-Massenanteil von 90 % verdünnt.

1.2 gepropftes Alkydharz

387,7 g des Alkydharzes aus Beispiel 1.1 wurden in einen Glasreaktor mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer und Rückflußkühler gefüllt. Unter einem Stickstoffstrom wurde auf 140 °C geheizt, dann wurde eine Mischung von 50,9 g Butylmethacrylat, 99,4 g Styrol, 47,7 g Methylmethacrylat, 43 g Methacrylsäure und 7,2 g Di-tert.-Butylperoxid innerhalb von einer Stunde gleichmäßig zudosiert. Anschließend wurde noch vier Stunden bei dieser Temperatur nachreagiert. Dann wurde auf 90 °C gekühlt, eine Mischung von 20,8 g einer Lösung von Ammoniak in Wasser (Massenanteil von NH_3 ca. 25 %) und 114,6 g entsalztem Wasser wurde innerhalb von 30 Minuten unter Rühren zugefügt. Danach wurden über ca. 90 Minuten weitere 730 g Wasser zugegeben, die Temperatur fiel dabei auf ca. 40 °C ab.

Beispiel 2**2.1 Alkydharz A**

In einem 2 l-Glasreaktor mit Rührer, Thermometer, Wasserabscheider und Rückflußkühler wurden 240 g Sojaöl-Fettsäure, 100 g Conjuvandol-Fettsäure (mit einem Massenanteil von ca. 50 % an konjugierten Fettsäuren), 536 g Trimethylolpropan und 462 g Hexahydrophthalsäureanhydrid vorgelegt und homogenisiert. Nach Verdrängen der Luft mit Stickstoff wurde unter ständigem Rühren auf 245 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde solange gehalten (ca. 4 Stunden), bis die Säurezahl des Gemischs auf unter 10 mg/g abgefallen war. Nach Abkühlen auf 180 °C wurden während 30 Minuten 100 g Cardura E 10 (Glycidylester der Versatic-10-Säure, Resolution GmbH) zugegeben, die Reaktionstemperatur wurde eine weitere Stunde bei 180 °C gehalten. Die Säurezahl war danach unter 1 mg/g gesunken; dann wurde die Reaktion durch Kühlen auf Raumtemperatur abgebrochen. Das Harz wurde durch Zusatz von Xylol zu einer Lösung mit einem Festkörper-Massenanteil von 90 % verdünnt.

2.2 gepropftes und verestertes Alkydharz ABC

In einen Glasreaktor mit Rührer, Tropftrichter, Rückflußkühler, Wasserabscheider und Thermometer wurden 229 g des Alkydharzes aus Beispiel 2.1 und 96 g Tallölfettsäure mit einer Jodzahl von 150 cg/g gefüllt; unter Stickstoffstrom wurde auf 140 °C geheizt. Bei dieser Temperatur wurde eine Mischung aus 50,9 g n-Butylmethacrylat, 99,4 g Styrol, 47,7 g Methylmethacrylat, 43 g Methacrylsäure und 7,2 g Di-tert.-Butylperoxid innerhalb von sechs Stunden gleichmäßig zudosiert. Die Reaktion wurde weitere vier Stunden bei dieser Temperatur fortgeführt, danach wurden 29,6 g Conjuvandolfettsäure zugefügt, es wurde auf 175 °C geheizt und das Lösungsmittel Xylol unter vermindertem Druck abdestilliert. Bei derselben Temperatur wurde weiter verestert, bis ein Staudinger-Index von 12 g/cm³ (gemessen in Chloroform) erreicht war. Anschließend wurden 57,6 g Glykolmonobutyläther zugesetzt und die Mischung wurde auf 90 °C gekühlt. Eine Mischung von 20,8 g einer Lösung von Ammoniak in Wasser (Massenanteil von NH₃ ca. 25 %) und 114,6 g entsalztem Wasser wurde innerhalb von 30 Minuten unter Rühren zugefügt. Danach wurden über ca. 90 Minuten weitere 730 g Wasser zugegeben, die Temperatur fiel dabei auf ca. 40 °C ab.

Beispiel 3**3.1 Alkydharz A**

In einem 2 l-Glasreaktor mit Rührer, Thermometer, Wasserabscheider und Rückflußkühler wurden
5 240 g Sojaöl-Fettsäure, 100 g Conjuvandol-Fettsäure (mit einem Massenanteil von ca. 50 % an
konjugierten Fettsäuren), 536 g Trimethylolpropan und 462 g Hexahydrophthalsäureanhydrid
vorgelegt und homogenisiert. Nach Verdrängen der Luft mit Stickstoff wurde unter ständigem
Rühren auf 245 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde solange gehalten (ca. 4 Stunden), bis die
Säurezahl des Gemischs auf unter 10 mg/g abgefallen war, dann wurde die Reaktion durch Kühlen
10 auf Raumtemperatur abgebrochen. Das Harz wurde durch Zusatz von Xylol zu einer Lösung mit
einem Festkörper-Massenanteil von 90 % verdünnt.

3.2 gepropftes und verestertes Alkydharz ABC

In einen Glasreaktor mit Rührer, Tropftrichter, Rückflußkühler, Wasserabscheider und Thermometer
15 wurden 229 g des Alkydharzes aus Beispiel 3.1 und 96 g Tallölfettsäure mit einer Jodzahl von
150 cg/g gefüllt; unter Stickstoffstrom wurde auf 140 °C geheizt. Bei dieser Temperatur wurde eine
Mischung aus 50,9 g n-Butylmethacrylat, 99,4 g Styrol, 47,7 g Methylmethacrylat, 43 g
Methacrylsäure und 7,2 g Di-tert.-Butylperoxid innerhalb von sechs Stunden gleichmäßig zudosiert.
Die Reaktion wurde weitere vier Stunden bei dieser Temperatur fortgeführt, danach wurden 29,6 g
20 Conjuvandolfettsäure zugefügt, es wurde auf 175 °C geheizt und das Lösungsmittel Xylol unter
vermindertem Druck abdestilliert. Bei derselben Temperatur wurde weitere verestert, bis ein
Staudinger-Index von 12 g/cm³ (gemessen in Chloroform) erreicht war. Anschließend wurden 57,6 g
Glykolmonobutyläther zugesetzt und die Mischung wurde auf 90 °C gekühlt. Eine Mischung von
20,8 g einer Lösung von Ammoniak in Wasser (Massenanteil von NH₃ ca. 25 %) und 114,6 g
25 entsalztem Wasser wurde innerhalb von 30 Minuten unter Rühren zugefügt. Danach wurden über ca.
90 Minuten weitere 730 g Wasser zugegeben, die Temperatur fiel dabei auf ca. 40 °C ab.

Beispiele 4 bis 6

30 Die Alkydharze A der Beispiele 4.1 bis 6.1 wurden analog zu Beispiel 3 hergestellt, wobei die in der
nachfolgenden Tabelle aufgeführten Ausgangsstoffe eingesetzt wurden.

Tabelle 1 Alkydharze A (Zusammensetzung der Reaktionsmischung)

| Beispiel | | 4.1 | 5.1 | 6.1 |
|--|--------------------|-------|-------|-------|
| Sojaöl-Fettsäure | g | 240 | 240 | 260 |
| Conjuvandel-Fettsäure | g | | 22 | 20 |
| Trimethylolpropan | g | 536 | 120 | |
| Pentaerythrit | g | | | 115 |
| Hexahydrophthalsäureanhydrid | g | 462 | | |
| Isophthalsäure | g | | 117 | |
| Phthalsäureanhydrid | g | | | 91 |
| Benzoessäure | g | | 60 | |
| durch Destillation abgetrenntes Wasser | g | -66,4 | -27,3 | -28,6 |
| Xylol | g | 130,5 | 134,0 | 51,0 |
| Säurezahl des Alkydharzes A | mg/g | 6,7 | 14,1 | 3,1 |
| Staudinger-Index des Alkydharzes A | cm ³ /g | 5,3 | 6,2 | 6,1 |

Die so hergestellten Alkydharze A (Lösungen mit einem Festkörper-Massenanteil von 90 g des Harzes in 100 g der Lösung) wurden anschließend mit den in der Tabelle 2 genannten Monomeren unter Bedingungen für eine radikalische Polymerisation umgesetzt. Dabei wurden die Alkydharze A zunächst mit einer zusätzlichen Menge einer Fettsäure B2 gemischt, und unter einem Stickstoffschleier auf 140 °C geheizt. Dann wurde eine Mischung der angegebenen Monomeren B mit dem Initiator über eine Zeit von 360 min zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Temperatur noch ca. 250 Minuten gehalten, danach wurden die weiteren Fettsäuren C zugemischt, die Mischung auf ca. 175 °C aufgeheizt und das Reaktionswasser durch azeotrope Destillation abgetrennt. Dabei wurde solange verestert, bis ein Staudinger-Index des Alkydharzes ABC von ca. 12 cm³/g erreicht war. Anschließend wurde das Lösungsmittel Xylol durch Destillation unter vermindertem Druck entfernt, nach Abkühlen wurde durch Zusatz von Butylglykol, Neutralisationsmittel und zwei Portionen Wasser auf einen Festkörper-Massenanteil von ca. 38 % eingestellt.

Tabelle 2 Zusammensetzung der Emulsionen der kondensierten und gefropten Alkydharze

| | | | | | |
|----|---|--------------------|-------|--------|-------|
| | Beispiel | | 4.2 | 5.2 | 6.2 |
| | Alkydharz A aus Beispiel | | 4.1 | 5.1 | 6.1 |
| 5 | Masse der Alkydharzlösung (90 %) | g | 208,2 | 504,0 | 198,0 |
| | Leinöl-Fettsäure | g | | 72 | |
| | Tallöl-Fettsäure | g | 96 | | 71 |
| | Polyäthylenglykol-Monoallyläther (®Maxemul 5010) | g | | | 3,0 |
| | n-Butylmethacrylat | g | 50,9 | 53,0 | 52,0 |
| 10 | Styrol | g | 99,4 | 11,0 | 20,0 |
| | Methylmethacrylat | g | 47,7 | | |
| | Methacrylsäure | g | 43,0 | 36,0 | 25,0 |
| | ®Bisomer PPA6S (Methacrylsäureester von Polypropylenglykol) | g | | 3,0 | |
| 15 | Di-tert.-butylperoxid | g | 7,2 | 5,0 | 7,0 |
| | Conjugandolfettsäure | g | 45,6 | | |
| | Rizinenfettsäure | g | | 55 | |
| | durch azeotrope Destillation abgetrenntes Wasser | g | -9,6 | -9,1 | -4,7 |
| | Xylol Destillat | g | -20,8 | -151,4 | -19,8 |
| 20 | Butylglykol | g | 57,6 | 85,0 | 40,0 |
| | Wasser | g | 114,6 | 716,0 | 300,0 |
| | wäßrige Ammoniaklösung (25 %) | g | 20,8 | 23,0 | 17,0 |
| | Säurezahl des Alkydharzes ABC | mg/g | 53 | 53 | 47 |
| | Staudinger-Index gemessen in Chloroform | cm ³ /g | 11,9 | 12,1 | 13,1 |
| 25 | Festkörper-Massenanteil * | % | 38,6 | 37,2 | 38,0 |
| | dynamische Viskosität der Lösung | mPa·s | 530 | 4500 | 2500 |
| | pH-Wert (10 %ige Lösung in Wasser) | | 8,7 | 7,0 | 8,6 |
| | Anteil des Polymerisats B im Alkydharz ABC | % | 42 | 18 | 27 |
| | Säurezahl, bezogen auf die Masse des Polymerisats B | mg/g | 113 | 219 | 152 |
| 30 | Massenanteil der Fettsäuren im Alkydharz ABC | % | 34 | 30 | 54 |

*Festkörper-Massenanteil gemessen über den Trockenrückstand gemäß DIN 55 671

Aus den Alkydharz-Dispersionen gemäß den Beispielen 1 bis 4 wurden Lacke hergestellt nach den folgenden Rezepten:

Tabelle 3 Lackrezepturen

| wasserverdünnbares Alkydharz aus Beispiel | | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--|-------|------|------|------|------|
| Masse der Dispersion | g | 68,2 | 67,4 | 68,2 | 68,4 |
| Verdicker (®Optiflo H 600) ^a | g | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Sikkativkombination (Kobalt ®Aqua 7) ^b | g | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| Antihautmittel (Butanonoxim) | g | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 |
| Pigmentpaste ^c | g | 29,4 | 29,4 | 29,4 | 29,4 |
| voll entsalztes Wasser | g | 7 | 12 | 12 | 12 |
| dynamische Viskosität (10^4 s^{-1} , 23 °C) | mPa·s | 115 | 95 | 100 | 90 |
| pH-Wert (DIN ISO 976) | | 8,8 | 8,8 | 8,8 | 8,8 |
| klebfrei nach | min | 30 | 30 | 30 | 60 |
| Durchtrocknung nach 24 Stunden ^d | | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Glanz 20° (BYK Gardner) | | 18 | 86 | 87 | 89 |
| Glanz 60° (nach DIN 67 530) | | 61 | 92 | 94 | 96 |
| Schleier (BYK Gardner, ASTM E 430) | | 103 | 21 | 30 | 24 |

a Süd-Chemie AG, Moosburg

b Borchers GmbH, Monheim

c Pigmentpaste: Zusammensetzung siehe Tabelle 4

d Durchtrocknung: wird bestimmt, indem 24 Stunden nach Auftragen des Lacks auf eine Glasplatte eine Kratzprobe mit dem Fingernagel vorgenommen wird; "10" bedeutet "kein Angriff" = gut; "50" bedeutet "Film schmierig, läßt sich ohne weiteres von der Platte entfernen" = schlecht

o-o-o-o

Patentansprüche

1. Wasserverdünnbare Alkydharze **ABC** enthaltend ungesättigte Fettsäuren **C**, die über Estergruppen an Hydroxylgruppen enthaltende Pfropfcopolymerisate **AB** gebunden sind, wobei diese Pfropfcopolymerisate **AB** durch Pfropfen einer Mischung von Vinylmonomeren **B** auf Alkydharze **A** erhältlich sind.

2. Wasserverdünnbare Alkydharze **ABC** nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Massenanteil der Fettsäuren **C** an den Alkydharzen **ABC** von 20 % bis 60 % beträgt.

3. Wasserverdünnbare Alkydharze **ABC** nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung der Vinylmonomeren **B** einen Massenanteil von 8 % bis 30 % an Carboxylgruppen enthaltenden Monomeren **B1** enthält.

4. Wasserverdünnbare Alkydharze **ABC** nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bezogen auf die Masse der Mischung der Vinylmonomeren **B** ein Massenanteil von 10 % bis 60 % an ungesättigten Fettsäuren **B2** enthalten ist.

5. Wasserverdünnbare Alkydharze **ABC** nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Mischung der Vinylmonomeren ein Massenanteil von 0 bis 10 % von olefinisch ungesättigten Verbindungen **B4** enthalten ist, ausgewählt aus Äthern von olefinisch ungesättigten Alkoholen mit Monoalkoxy-oligo- oder -polyäthylenglykol oder Monoalkoxy-oligo- oder -polypropylenglykol oder den Monoalkoxyderivaten von gemischten Oligo- oder Polyglykolen enthaltend C₂- und C₃-Alkylenbausteine sowie den Halbestern dieser Monoalkoxyglykole mit olefinisch ungesättigten Carbonsäuren.

6. Wasserverdünnbare Alkydharze **ABC** nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Hydroxylzahl von 5 mg/g bis 150 mg/g und einen Staudinger-Index von 8 cm³/g bis 15 cm³/g, gemessen in Chloroform, aufweisen.

7. Verfahren zur Herstellung von wasserverdünnbaren Alkydharzen **ABC** nach Anspruch 1 umfassend die Schritte

Polykondensation von Dicarbonsäuren **A1**, aliphatischen Monocarbonsäuren **A2**, aliphatischen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkoholen **A3** mit mindestens zwei Hydroxylgruppen, sowie gegebenenfalls aliphatischen Di- oder Monoepoxiden **A4**, zu Alkydharzen **A**

Zumischen von ungesättigten Fettsäuren **B2**

Pfropfen der Mischung der Alkydharze **A** und der Fettsäuren **B2** mit einer Mischung von Vinylmonomeren **B** umfassend Carboxylgruppen enthaltende Vinylmonomere **B1** und Vinylmonomere **B3**, die weder Hydroxylgruppen noch Säuregruppen enthalten, in Gegenwart von Radikalinitiatoren zu einem Carboxylgruppen enthaltenden Pfropfcopolymerisat **AB**, Kondensation des Pfropfcopolymerisats **AB** mit ungesättigten Fettsäuren **C** unter Veresterungsbedingungen zu einem wasserverdünnbaren Alkydharz **ABC**.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß in der Mischung der Vinylmonomeren zusätzlich olefinisch ungesättigte Monomere **B4** gemäß Anspruch 5 enthalten sind.

9. Anwendung der wasserverdünnbaren Alkydharze **ABC** gemäß Anspruch 1 zur Formulierung von Lacken, umfassend die Schritte Neutralisieren der Alkydharze **ABC**, wobei 30 % bis zu 100 % der Säuregruppen der Alkydharze **ABC** neutralisiert werden, und Emulgieren der neutralisierten Alkydharze **ABC** in Wasser.

10. Anwendung nach Anspruch 9 zur Formulierung von pigmentierten Lacken, dadurch gekennzeichnet, daß die Pigmente vor der Neutralisation in den Alkydharzen **ABC** dispergiert werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/007720

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F283/00 C09D151/08 C09D167/08 C08F8/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | EP 0 295 403 A (VIANOVA KUNSTHARZ AG) 21 December 1988 (1988-12-21) page 2, line 48 - page 3, line 16 page 4, line 7 - line 11; claims | 1-10 |
| A | US 6 576 717 B1 (KUO THAUMING) 10 June 2003 (2003-06-10) column 4, line 30 - line 35; examples; table III | 1-10 |
| A | EP 0 555 903 A (AKZO NV) 18 August 1993 (1993-08-18) page 6, line 3 - line 7; table III | 1-10 |
| A | EP 0 608 020 A (AKZO NV) 27 July 1994 (1994-07-27) page 2, line 29 - line 32; claims 1,7 | 1-10 |
| | -/-- | |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 October 2004

Date of mailing of the international search report

05/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Iraegui Retolaza, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/007720

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | <p>AT 400 719 B (VIANOVA KUNSTHARZ AG) 25 March 1996 (1996-03-25) cited in the application claims; example 1.4 -----</p> | 1-10 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/007720

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------------|
| EP 0295403 A | 21-12-1988 | AT 388921 B | 25-09-1989 |
| | | AT 154187 A | 15-02-1989 |
| | | DD 281811 A5 | 22-08-1990 |
| | | DE 3881967 D1 | 29-07-1993 |
| | | DK 334588 A | 18-12-1988 |
| | | EP 0295403 A2 | 21-12-1988 |
| | | ES 2058170 T3 | 01-11-1994 |
| | | HU 46939 A2 | 28-12-1988 |
| | | JP 1020274 A | 24-01-1989 |
| | | JP 2868769 B2 | 10-03-1999 |
| | | US 6489398 B1 | 03-12-2002 |
| US 6576717 B1 | 10-06-2003 | CA 2169299 A1 | 23-02-1995 |
| | | DE 69410098 D1 | 10-06-1998 |
| | | DE 69410098 T2 | 03-09-1998 |
| | | EP 0713503 A1 | 29-05-1996 |
| | | JP 3380556 B2 | 24-02-2003 |
| | | JP 9501712 T | 18-02-1997 |
| | | WO 9505413 A1 | 23-02-1995 |
| EP 0555903 A | 18-08-1993 | EP 0555903 A1 | 18-08-1993 |
| EP 0608020 A | 27-07-1994 | AT 154365 T | 15-06-1997 |
| | | CA 2113753 A1 | 22-07-1994 |
| | | DE 69403685 D1 | 17-07-1997 |
| | | DE 69403685 T2 | 27-11-1997 |
| | | DK 608020 T3 | 29-12-1997 |
| | | EP 0608020 A1 | 27-07-1994 |
| | | ES 2103536 T3 | 16-09-1997 |
| | | FI 940285 A | 22-07-1994 |
| | | GR 3024169 T3 | 31-10-1997 |
| | | JP 6298877 A | 25-10-1994 |
| | | NO 940204 A | 22-07-1994 |
| | | US 5721294 A | 24-02-1998 |
| AT 400719 B | 25-03-1996 | AT 71194 A | 15-07-1995 |
| | | WO 9527762 A1 | 19-10-1995 |
| | | AT 169327 T | 15-08-1998 |
| | | AU 2208295 A | 30-10-1995 |
| | | BR 9507292 A | 23-09-1997 |
| | | CA 2186599 A1 | 19-10-1995 |
| | | CN 1145084 A ,B | 12-03-1997 |
| | | CZ 9602935 A3 | 12-03-1997 |
| | | DE 59503078 D1 | 10-09-1998 |
| | | DK 758365 T3 | 03-05-1999 |
| | | EP 0758365 A1 | 19-02-1997 |
| | | ES 2122578 T3 | 16-12-1998 |
| | | HU 74969 A2 | 28-03-1997 |
| | | JP 9512566 T | 16-12-1997 |
| | | NO 964057 A | 26-09-1996 |
| | | SI 758365 T1 | 31-10-1998 |
| | | US 5698625 A | 16-12-1997 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007720

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F283/00 C09D151/08 C09D167/08 C08F8/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfung (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A | EP 0 295 403 A (VIANOVA KUNSTHARZ AG) 21. Dezember 1988 (1988-12-21) Seite 2, Zeile 48 - Seite 3, Zeile 16 Seite 4, Zeile 7 - Zeile 11; Ansprüche | 1-10 |
| A | US 6 576 717 B1 (KUO THAUMING) 10. Juni 2003 (2003-06-10) Spalte 4, Zeile 30 - Zeile 35; Beispiele; Tabelle III | 1-10 |
| A | EP 0 555 903 A (AKZO NV) 18. August 1993 (1993-08-18) Seite 6, Zeile 3 - Zeile 7; Tabelle III | 1-10 |
| A | EP 0 608 020 A (AKZO NV) 27. Juli 1994 (1994-07-27) Seite 2, Zeile 29 - Zeile 32; Ansprüche 1,7 | 1-10 |
| | -/- | |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Oktober 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

05/11/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Iraegui Retolaza, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007720

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A | <p>AT 400 719 B (VIANOVA KUNSTHARZ AG) 25. März 1996 (1996-03-25) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiel 1.4 -----</p> | 1-10 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007720

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0295403 | A | 21-12-1988 | AT 388921 B 25-09-1989 |
| | | AT 154187 A 15-02-1989 | |
| | | DD 281811 A5 22-08-1990 | |
| | | DE 3881967 D1 29-07-1993 | |
| | | DK 334588 A 18-12-1988 | |
| | | EP 0295403 A2 21-12-1988 | |
| | | ES 2058170 T3 01-11-1994 | |
| | | HU 46939 A2 28-12-1988 | |
| | | JP 1020274 A 24-01-1989 | |
| | | JP 2868769 B2 10-03-1999 | |
| | | US 6489398 B1 03-12-2002 | |
| US 6576717 | B1 | 10-06-2003 | CA 2169299 A1 23-02-1995 |
| | | DE 69410098 D1 10-06-1998 | |
| | | DE 69410098 T2 03-09-1998 | |
| | | EP 0713503 A1 29-05-1996 | |
| | | JP 3380556 B2 24-02-2003 | |
| | | JP 9501712 T 18-02-1997 | |
| | | WO 9505413 A1 23-02-1995 | |
| EP 0555903 | A | 18-08-1993 | EP 0555903 A1 18-08-1993 |
| EP 0608020 | A | 27-07-1994 | AT 154365 T 15-06-1997 |
| | | CA 2113753 A1 22-07-1994 | |
| | | DE 69403685 D1 17-07-1997 | |
| | | DE 69403685 T2 27-11-1997 | |
| | | DK 608020 T3 29-12-1997 | |
| | | EP 0608020 A1 27-07-1994 | |
| | | ES 2103536 T3 16-09-1997 | |
| | | FI 940285 A 22-07-1994 | |
| | | GR 3024169 T3 31-10-1997 | |
| | | JP 6298877 A 25-10-1994 | |
| | | NO 940204 A 22-07-1994 | |
| | | US 5721294 A 24-02-1998 | |
| AT 400719 | B | 25-03-1996 | AT 71194 A 15-07-1995 |
| | | WO 9527762 A1 19-10-1995 | |
| | | AT 169327 T 15-08-1998 | |
| | | AU 2208295 A 30-10-1995 | |
| | | BR 9507292 A 23-09-1997 | |
| | | CA 2186599 A1 19-10-1995 | |
| | | CN 1145084 A ,B 12-03-1997 | |
| | | CZ 9602935 A3 12-03-1997 | |
| | | DE 59503078 D1 10-09-1998 | |
| | | DK 758365 T3 03-05-1999 | |
| | | EP 0758365 A1 19-02-1997 | |
| | | ES 2122578 T3 16-12-1998 | |
| | | HU 74969 A2 28-03-1997 | |
| | | JP 9512566 T 16-12-1997 | |
| | | NO 964057 A 26-09-1996 | |
| | | SI 758365 T1 31-10-1998 | |
| | | US 5698625 A 16-12-1997 | |